Über das

Äthylbenzol und seine Nitroderivate.

Von der K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation

Von

Dipl.-Ing. **Alexander Sander**
aus Darmstadt (Hessen).

Referent: Professor Dr. Gustav Schultz.
Korreferent: Professor Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. August 1909.

Braunschweig
Druck von Friedrich Vieweg und Sohn
1909

Über das

Äthylbenzol und seine Nitroderivate.

Von der K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation

Von

Dipl.-Ing. **Alexander Sander**
aus Darmstadt (Hessen).

ACAD.
LUGD BAT.
BIBL.

Referent: Professor Dr. Gustav Schultz.
Korreferent: Professor Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. August 1909.

Braunschweig
Druck von Friedrich Vieweg und Sohn
1909

Dem Andenken

meines lieben Vaters.

Die folgende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu München unter Leitung des Herrn Professor Dr. G. Schultz ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Schultz auch an dieser Stelle für die gütige Unterstützung und vielfache Anregung meinen Dank auszusprechen.

Literaturabkürzungen.

A. ch. = Annales de Chimie et de Physique. Paris.
Ann. = Liebigs Annalen der Chemie.
Ber. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Bl. = Bulletin de la Société chimique de Paris.
Centr. = Centralblatt.
C. r. = Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences. Paris.
Gaz. chim. = Gazzetta chimica italiana.
Journ. pr. Ch. = Journal für praktische Chemie.
Monatsh. f. Ch. = Monatshefte für Chemie. Wien.
Rec. trav. chim. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.

Theoretischer Teil.

Durch Übertragung der Wurtzschen Synthese auf die aromatischen Körper gelang es zuerst Fittig im Jahre 1864, die homologen Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe darzustellen. Von diesen war das Toluol schon einige Jahre vorher aus dem Steinkohlenteeröl isoliert worden, während die höheren Glieder der Reihe auf diesem Wege zum erstenmal erhalten wurden. Durch Einwirkung von metallischem Natrium auf ein in absolutem Äther gelöstes Gemisch von Bromäthyl und Brombenzol gelangte Fittig[1]) auch zum Äthylbenzol, das er „Äthylphenyl" nannte und als „eine farblose, leicht bewegliche, dem Toluol sehr ähnliche Flüssigkeit, welche bei 133° siedet", beschreibt.

Außer dieser Synthese, die für die organische Chemie große Bedeutung erlangt hat, sind uns heute noch viele andere Bildungsweisen des Äthylbenzols bekannt, von denen die hauptsächlichsten hier kurz aufgeführt werden mögen.

An erster Stelle ist die Methode von Friedel und Crafts[2]) zu nennen, die bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Jodäthyl auf Benzol einwirken ließen. Natürlich läßt sich dabei das Jodäthyl auch durch Chlor- oder Bromäthyl ersetzen; statt von diesen kann man auch von dem Äthylester der Monochloressigsäure oder Monochlorameisensäure[3]) ausgehen, wobei wohl intermediär Äthylchlorid gebildet wird. Schließlich erhielten sie auch Äthylbenzol (neben Toluol und Diphenyl), wenn sie bei 200° Aluminiumchlorid auf Benzol allein einwirken ließen[4]). Zur Erklärung dieser merkwürdigen Reaktion nehmen sie an, daß ein Teil des Benzols durch die „abbauende" Wirkung des Aluminiumchlorids in Kohlenwasserstoffreste der Fettreihe gespalten wird, die dann mit unverändertem Benzol sich vereinigen. Der synthetischen Wirkung des Aluminiumchlorids bedienten sich noch eine Reihe anderer Forscher. So fand Anschütz[5]) beim Einleiten von Vinylbromid, Balsohn[6])

[1]) Ann. **131**, 310 (1864). — [2]) A. ch. (6) **1**, 457 (1884). — [3]) A. ch. (6) **1**, 527 (1884). — [4]) Bl. **39**, 195. C. r. **100**, 692 (1885). — [5]) Ann. **235**, 331 (1886). — [6]) Bl. **31**, 540. Ber. **12**, 2093 (1879).

beim Einleiten von Äthylen in erwärmtes Benzol, daß neben anderen Kohlenwasserstoffen Äthylbenzol entsteht. Zu demselben Resultat gelangten Parone[1]) bei der Einwirkung von nascierendem Acetylen auf Benzol, und Gardeur[2]), wenn er Dichloräther mit Benzol zusammenbrachte. Bei allen diesen Synthesen ist die Gegenwart von Aluminiumchlorid Bedingung.

Auf einfacher Wasserabspaltung mittels Chlorzink beruhen folgende beide Synthesen: Balsohn[3]) erhielt Äthylbenzol beim Erhitzen von Benzol mit Äther auf 180°, Goldschmidt[4]) bei der Einwirkung von Alkohol auf Benzol bei 300°; denselben Erfolg hatten Brochet und Boulanger[5]) schon bei 170°, indem sie das Chlorzink durch Schwefelsäure ersetzten.

Auf Reduktion beruhen die folgenden Methoden: Berthelot[6]) gelangte zum Äthylbenzol, indem er Styrol oder Naphthalin mit Jodwasserstoffsäure behandelte. Klages und Keil[7]) ließen auf Styrol in einer Lösung von absolutem Alkohol bei Siedehitze metallisches Natrium einwirken. Sabatier und Senderens[8]) benutzten zur Reduktion frisch reduziertes Kupfer; auch Phenylacetylen[9]) lieferte, in der gleichen Weise behandelt, Äthylbenzol neben Diphenylbutan und etwas Metastyrol. In derselben Weise läßt sich Acetophenon reduzieren: Darzens[10]) erzielte eine gute Ausbeute bei Verwendung von frisch reduziertem Nickel bei 190°, während Klages und Allendorf[11]) mit Natrium und Alkohol überwiegend das dem Acetophenon entsprechende Carbinol und nur wenig Äthylbenzol erhielten. Thioacetophenon zersetzt sich bei der Destillation, wie Baumann und Fromm[12]) berichten, in Äthylbenzol und Styrol, Cumaronharz nach Krämer und Spilker[13]) bei 300 bis 350° in Cumaron, Äthylbenzol, Phenol und o-Äthylphenol. Eine ähnliche Zersetzung erleidet Aldehydharz, das Ciamician[14]) mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom destillierte. In neuester Zeit wurde auch die Grignardsche Reaktion mit Erfolg zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen verwendet: Houben[15]) erhielt bei Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Benzylchlorid und ebenso bei Einwirkung von Benzylmagnesiumjodid auf Dimethylsulfat Äthylbenzol, dem jedoch im letzteren Falle Dibenzyl beigemengt ist. Ähnliche Synthesen wurden von Werner und Zilkens[16]) aufgefunden.

Von diesen zahlreichen Reaktionen, die zur Bildung von Äthylbenzol führen, sind aber nur die wenigsten anwendbar, wenn es sich um die Darstellung größerer Mengen handelt. Die Fittigsche Synthese und ebenso die Reaktion nach Grignard machen das Arbeiten

---

[1]) L'Orosi **25**, 148. — [2]) Centr. 1898, I, 438. — [3]) Bl. **32**, 618. — [4]) Ber. **15**, 1067 (1882). — [5]) C. r. **117**, 235 (1893). — [6]) Bl. (2) **9**, 284. — [7]) Ber. **36**, 1632 (1903). — [8]) C. r. **132**, 1254 (1901). — [9]) C. r. **135**, 87 (1902). — [10]) C. r. **139**, 868 (1904). — [11]) Ber. **31**, 1003 (1898). — [12]) Ber. **28**, 901 (1895). — [13]) Ber. **33**, 2257 (1900). — [14]) Ber. **13**, 1864 (1880). — [15]) Ber. **36**, 3083 (1903). — [16]) Ber. **36**, 2116 (1903).

mit absolut wasserfreien Reagenzien zur Bedingung; schon die geringsten Spuren Feuchtigkeit beeinträchtigen die Ausbeute erheblich (vgl. experimenteller Teil). Es hat sich daher die Reaktion nach Friedel und Crafts als am geeignetsten erwiesen; Béhal und Choay[1]), Söllcher[2]) und Sempotowski[3]) haben sie durch geringe Modifikationen den Bedüfnissen des Laboratoriums besonders angepaßt. Letzterer empfiehlt, zu einem Gemisch von 7 Teilen Bromäthyl und 10 Teilen Benzol nach und nach 1 Teil Aluminiumchlorid zuzugeben. Die Ausbeute betrug jedoch auch hier nicht mehr als 33 Proz., da durch die „abbauende Wirkung des Aluminiumchlorids" einerseits Benzol, anderseits höher äthylierte Benzole gebildet wurden. Radziewanowski[4]) fand nun, „daß man zweierlei Maßregeln in Anwendung bringen muß, um diesem Übelstande abzuhelfen, und zwar: 1. größeren Überschuß des Lösungsmittels, das ist des Benzols, 2. die Destruktion der gebildeten höher siedenden Produkte mittels Aluminiumchlorids in Benzollösung". Auf diese Weise gelang es ihm, die Ausbeute bis auf 71 Proz. der Theorie zu steigern. Eine weitere Verbesserung desselben[5]) ist der Ersatz des leicht zersetzlichen Aluminiumchlorids durch Aluminiumspäne, die bei Gegenwart von Mercurichlorid oder gasförmiger Chlorwasserstoffsäure eine dem Aluminiumchlorid analoge Wirkung haben und ebenfalls 70 Proz. Ausbeute ergaben.

Diese künstlichen Bildungsweisen sind nun nicht der einzige Weg, auf dem die Gewinnung des Äthylbenzols gelingt, man hat vielmehr auch natürliche Vorkommen dieses Kohlenwasserstoffs gefunden. Weidel und Ciamician[6]) erhielten bei der Destillation von Knochenteer eine Fraktion, die aus Toluol und Äthylbenzol bestand. Ebenso entdeckten es Noelting und Palmar[7]) als Bestandteil des Steinkohlenteers, bei dessen Destillation es zusammen mit den Xylolen übergeht. Da die Siedetemperaturen aller dieser Kohlenwasserstoffe sehr nahe beieinander liegen, ist eine Trennung durch fraktionierte Destillation nicht durchführbar. Wohl aber gelang diese Friedel und Crafts[8]) auf anderem Wege. Sie fanden nämlich, daß die Xylole durch Einwirkung von Brom bei Gegenwart von 1 Proz. Jod in Tetrabromderivate übergeführt werden, die in Petroläther schwer löslich sind, während das Äthylbenzol zunächst ein öliges, in Petroläther leicht lösliches Dibromderivat bildet, das bei weiterer Einwirkung von Brom in Gegenwart von Aluminiumbromid in das charakteristische Pentabromid übergeht. Dieser zur Identifizierung des Äthylbenzols gut geeignete Körper kristallisiert in farblosen Prismen, die nach Friedel und Crafts[9]) bei 141,5°, nach Noelting und Palmar[10]) bei 136° schmelzen.

---

[1]) Bl. (3) **11**, 207 (1894). — [2]) Ber. **15**, 1680 (1882). — [3]) Ber. **22**, 2662 (1889). — [4]) Ber. **27**, 3235 (1894). — [5]) Ber. **28**, 1135 (1895). — [6]) Ber. **13**, 70 (1880). — [7]) Ber. **24**, 1955 (1891). — [8]) C. r. **101**, 1218 (1885). — [9]) l. c. — [10]) l. c.

Diese einfache und exakte Methode ist für die Analyse des Rohxylols sehr gut zu gebrauchen, nicht aber, wenn es sich um die Trennung und Reindarstellung der darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe handelt. Hierzu scheint eher ein Verfahren geeignet, das Moschner[1]) angibt. Er erhielt bei der Verarbeitung des Teerxylols mit Schwefelsäure auf die Reinxylole aus der Mutterlauge der p-Xylolsulfosäure das Natriumsalz der p-Äthylbenzolsulfosäure, das, mit Schwefelsäure und Wasser unter Druck erhitzt, reines Äthylbenzol ergab. Krämer und Spilker[2]) endlich gingen vom technischen Cumaronharz aus, das bei der Schwerbenzolwäsche zurückbleibt. Bei seiner Destillation erhielten sie, ähnlich wie bei der Destillation des reinen Paracumarons, Äthylbenzol neben o-Kresol, Hydrinden und Cumaron. Während sie ursprünglich diese Bildung in der Art erklärten, daß das Cumaronmolekül Wasserstoff aufnimmt und sein Sauerstoffatom als Wasser abspaltet, gemäß der Formel:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH\\O\end{matrix}>CH + 3\,H_2 = \begin{matrix}C_6H_4 \\ | \\ H\end{matrix}.\begin{matrix}CH \\ | \\ H\end{matrix}.\begin{matrix}CH \\ | \\ H_2\end{matrix} + H_2O$$

gelangte Krämer auf Grund späterer Versuche[3]) zu der Annahme, daß das Äthylbenzol durch intramolekulare Wasserstoffverschiebung aus Metastyrol gebildet wird, das stets im Cumaronharz zu finden ist.

Da der Gehalt des Rohxylols an Äthylbenzol selten 5 Proz. übersteigt und die Methoden zur Isolierung doch nicht ganz einfach sind, wird das Äthylbenzol bis jetzt noch von sehr wenigen Fabriken in den Handel gebracht und daher meist auf synthetischem Wege gewonnen.

Der Siedepunkt des reinen Äthylbenzols wurde bei folgenden Temperaturen gefunden:

Fittig und Tollens[4])	133°
Fittig und König[5])	134°
Weger[6])	136,5° (i. D.)
Schiff[7]) (bei 758,5 mm)	135,7 bis 135,9°
Ladenburg und Krügel[8])	135 bis 136°
Darzens[9])	136 bis 137°
Young und Fortey[10]) (bei 760 mm)	136,18°
Klages und Keil[11]) (bei 762 mm)	136° (i. D.)
(bei 10 mm)	30°

Der Schmelzpunkt lag nach

Ladenburg und Krügel[8]) bei	— 93,2°

---

[1]) Ber. **34**, 1261 (1901). — [2]) Ber. **33**, 2257 (1900). — [3]) Ber. **36**, 645 (1903). — [4]) Ann. **131**, 310 (1864). — [5]) Ann. **144**, 278 (1867). — [6]) Ann. **221**, 67 (1883). — [7]) Ann. **220**, 92 (1883). — [8]) Ber. **32**, 1821 (1899); **33**, 638 (1900). — [9]) C. r. **139**, 868 (1904). — [10]) Centr. **1903**, I, 431. — [11]) Ber. **36**, 1632 (1903).

Über das spez. Gewicht bestehen folgende Angaben:

Fittig und König[1])	0,8664 (bei 22,5°)
Schiff[2])	0,8760 (bei 9,9°/4°)
Weger[3])	0,883 16 (bei 0°)
Klages und Keil[4])	0,8736 ($D^{14°}_{4°}$)
Young und Fortey[5])	0,884 57 (D^{0}_{4})

Die Einwirkung von Salpetersäure auf das Äthylbenzol wurde ebenfalls von Fittig und Tollens[6]) zuerst beobachtet. Sie hielten nämlich anfangs ihr „Äthylphenyl" für Xylol und versuchten daher mit Hilfe von Salpetersäure zu dem festen Trinitroxylol zu gelangen; aber ihr „Äthylphenyl gab weder beim Kochen mit rauchender Salpetersäure noch in langer Berührung mit einem Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure eine kristallisierte Verbindung; es ist demnach jedenfalls verschieden von Xylol". Nach ihnen beschäftigten sich Beilstein und Kuhlberg[7]) mit dieser Frage; sie verfuhren dabei folgendermaßen: „Das reine Äthylbenzol wurde allmählich unter guter Kühlung mit dem Gemisch von 2 Vol. rauchender und 1 Vol. roher Salpetersäure übergossen und nach erfolgter Lösung mit Wasser gefällt. Das abgeschiedene Öl wurde ... gewaschen und fraktioniert. Nach etwa 20maliger Destillation teilte sich das ... Produkt in zwei dem Gewicht nach gleiche Anteile von ... S. P. 226 bis 228° und 245 bis 247°." Die beiden Fraktionen waren o- und p-Nitroäthylbenzol.

Genauere Untersuchungen über den Verlauf des Nitrierungsprozesses stellten G. Schultz und Flachsländer[8]) an. Zunächst gelangten sie durch vergleichende Versuche mit Benzol und Toluol zu dem Resultat, daß die Stärke, mit der die Salpetersäure einwirkt, vom Benzol über das Toluol zum Äthylbenzol merklich abnimmt. Die Nitrierung des Äthylbenzols unter den von Beilstein und Kuhlberg angegebenen Bedingungen lieferte zwar die beiden isomeren Mononitroprodukte, jedoch nur in einer Ausbeute von 58 bis 59 Proz. Durch eingehende Versuche ermittelten sie darauf die Bedingungen, unter denen die Nitrierung am glattesten verläuft, und fanden folgende Arbeitsweise als die beste: Zu 100 g Äthylbenzol wurde unter kräftigem Rühren im Verlauf von drei Stunden aus einem Tropftrichter ein Gemisch aus 82,5 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,456) und 107,6 g Schwefelsäure (spez. Gew. 1,842) zugesetzt. Die Temperatur wurde anfangs anderthalb Stunden lang unter 30° gehalten, dann wurde zwei Stunden auf dem Wasserbade und schließlich eine Stunde auf dem Sandbade auf 135° erwärmt. Bei genauer Einhaltung dieser Bedingungen wurde eine Ausbeute von 94,4 bis 96,8 Proz. erzielt. Das Reaktionsprodukt bestand zu zwei Drittel aus o-, zu ein Drittel aus p-Nitroäthylbenzol; das

[1]) Ann. **144**, 278 (1867). — [2]) Ann. **220**, 92 (1883). — [3]) Ann. **221**, 67 (1883). — [4]) Ber. **36**, 1632 (1903). — [5]) Centr. **1903**, I, 431. — [6]) Ann. **131**, 310 (1864). — [7]) Ann. **156**, 206 (1870). — [8]) Journ. pr. Ch. **66**, 153 (1902).

m-Derivat konnte nicht nachgewiesen werden. Nach zahlreichen Fraktionierungen wurden die beiden Isomeren rein erhalten; der Siedepunkt des o-Nitroäthylbenzols lag bei 223 bis 224° (korr.), der des p-Derivates bei 241 bis 242°. Durch Abkühlen mit Kohlensäureschnee wurden beide fest, ihr Schmelzpunkt lag bei — 23 bzw. — 32°.

Von höher nitrierten Produkten hat Weisweiller[1]) das 2, 4-Dinitroäthylbenzol und das 2, 4, 6-Trinitroäthylbenzol dargestellt, von denen im experimentellen Teil ausführlicher zu berichten sein wird.

Schließlich existiert noch eine größere Zahl von Äthylbenzolderivaten, die außer der Nitrogruppe noch Halogen teils im Kern, teils in der Seitenkette enthalten; doch soll auf diese hier nicht näher eingegangen werden.

---

[1]) Monatsh. f. Ch. **21**, 39 (1900).

Experimenteller Teil.

I. Darstellung des Äthylbenzols.

Das zu den folgenden Versuchen verwendete Äthylbenzol wurde nach der Fittigschen Methode dargestellt. Das Reinigen und Trocknen des Äthers, sowie die übrigen Manipulationen wurden genau nach der Vorschrift von Gattermann[1]) vorgenommen. Dieser gibt bei Verwendung von je 60 g Brombenzol und Bromäthyl eine Ausbeute von 25 g Äthylbenzol an, entsprechend 61,6 Proz. der theoretischen. Wie aus der folgenden, die einzelnen Versuchsergebnisse enthaltenden Tabelle hervorgeht, wurde auch diese an und für sich schon geringe Ausbeute nicht erreicht, obwohl die Ausgangsmaterialien vor Feuchtigkeit sorgfältig geschützt aufbewahrt wurden. Als Nebenprodukt wurde stets eine bald größere, bald kleinere Fraktion erhalten, die zwischen 80 und 100° überging und wohl der Hauptsache nach aus Benzol bestand. Außerdem blieb in dem Fraktionskolben ein kleiner Rest einer oberhalb 140° siedenden Flüssigkeit, die nicht näher untersucht wurde, aber wohl nichts anderes als Diäthylbenzol war. Seine Bildung läßt sich leicht erklären dadurch, daß das Brombenzol wohl meist etwas Dibrombenzol gelöst enthält. Das so dargestellte Äthylbenzol hatte bei einem Druck von 717 mm Hg den Siedepunkt 132 bis 133°.

Laufende Nr.	Angewandt g	Erhalten g	Ausbeute Proz.
1	60	12,7	31,3
2	90	30,4	50,0
3	95	20,7	32,2
4	115	45,0	57,9
5	117	36,6	48,6
6	120	34,7	42,8
7	240	52,8	32,5
8	117	24,3	32,2
9	120	37,7	46,5
10	120	24,5	30,2

Aus der Tabelle ergibt sich zunächst, daß die Ausbeuten zwischen sehr weiten Grenzen schwanken. Daß hieran einzig und allein die

[1]) Praxis des organ. Chemikers, 9. Aufl., S. 244.

den Reagenzien bzw. auch den Gefäßen anhaftende Feuchtigkeit schuld ist, geht am deutlichsten aus den Versuchen 1 und 2 hervor. Bei diesem wurden die Reagenzien 24 Stunden über Chlorcalcium getrocknet, bei jenem wurden sie direkt verwendet. Das Trocknen verbesserte die Ausbeute um 18,7 Proz. Ferner wurde durch Versuch 7 die schon von Fittig[1]) gemachte Beobachtung bestätigt, daß es nicht vorteilhaft ist, größere Mengen auf einmal zu verarbeiten.

II. Darstellung des 2, 4-Dinitroäthylbenzols.

Zur Darstellung dieses Körpers gibt Weisweiller[2]) folgendes Verfahren an: „30 g Äthylbenzol werden in ein Gemisch von 2 Teilen konz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84[3]) und 1 Teil konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,43) unter Umschwenken eingetropft, wobei Lösung eintritt. Hierauf wird das Gemisch 10 Minuten auf 125 bis 130° erwärmt. An der Oberfläche scheidet sich hierbei quantitativ ein rotbraunes Öl ab. Nach dem Erkalten wird dasselbe von dem Säuregemisch getrennt, mit einer Lösung von primärem Natriumcarbonat und dann mit Wasser gewaschen. Das Öl wird nunmehr zum Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium geschüttelt und im Vakuum mehrmals destilliert.

„Die reine Substanz destillierte unter 13 mm Druck bei 167,5° und ist ein ziemlich dickflüssiges Öl von hellgelber Farbe, schwerer als Wasser."

Den Konstitutionsbeweis erbrachte Weisweiller durch Oxydation des Öles mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) im Einschmelzrohr bei 130°; er erhielt dabei die bekannte 2, 4-Dinitro-1-Benzoesäure vom Smp. 179°.

Obiger Vorschrift entsprechend wurden 30 g Äthylbenzol in ein Gemisch von 140 g Schwefelsäure und 70 g Salpetersäure (das sind bei einem spez. Gew. 1,40 51,6 g wasserfreie HNO_3; theoretische Menge: 35,6 g) eingetragen. Das so entstandene Produkt hatte die oben bereits genannten Eigenschaften. Es wurde wiederholt der Destillation unterworfen, wobei sich für die verschiedenen Drucke die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Siedepunkte ergaben.

Druck mm Hg	Siedepunkt ° C	Bemerkungen	Druck mm Hg	Siedepunkt ° C	Bemerkungen
10	163	Hg-Faden bis 40° i. D.	18	178,5	
11	165		19,5	181,7	
12	166,5		20,5	183	
13	167,8		24,5	187	
14	170		26,5	188,5	
16	174,7		33,2	195,5	

[1]) Ann. **144**, 278 (1867). — [2]) l. c. — [3]) Die Angabe 1,88 im Original ist wohl ein Druckfehler.

III. Oxydation des Dinitroäthylbenzols.

Die Oxydation mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre wurde bereits von Weisweiller ausgeführt. Es wurde nunmehr versucht, mit Chromsäure und Eisessig zu demselben Ziele zu gelangen. Der Versuch hatte jedoch, wie dies auch bei anderen Nitrokörpern schon beobachtet wurde, ein negatives Resultat. Günstiger verlief die Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Zur Oxydation von 1 Molekül Dinitroäthylbenzol sind 6 Atome Sauerstoff bzw. 4 Moleküle Kaliumpermanganat erforderlich. Es wurden also 5 g Dinitroäthylbenzol zusammen mit einer Lösung von 16,5 g Kaliumpermanganat in 350 ccm Wasser in einem Kolben mit Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf von 10 Stunden war die Lösung entfärbt und das Öl bis auf einen kleinen Rest verschwunden. Der Braunstein wurde abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen: dabei zeigte sich, daß in dem Braunstein doch noch etwa 2 g unverändertes Öl enthalten waren. Die Filtrate wurden durch Eindampfen konzentriert, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Diese Lösung hinterließ nach dem Verdampfen des Äthers ein Öl, das aber nach einem Tage fest wurde. Der Körper ließ sich aus Wasser umkristallisieren; zur weiteren Reinigung wurde er in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Man erhielt so farblose Nadeln, die sich durch ihren Schmelzpunkt 179° als Dinitrobenzoesäure identifizieren ließen.

IV. Reduktion des Dinitroäthylbenzols.

Nachdem bereits durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure das Diamidoäthylbenzolchlorhydrat von Weisweiller dargestellt worden ist, wurde nunmehr das Dinitroäthylbenzol mit Schwefelammonium behandelt, um durch Reduktion von nur einer Nitrogruppe zum 2-Nitro-4-amino-1-äthylbenzol zu gelangen. Zu diesem Zweck wurden 5 g Dinitroäthylbenzol in 25 g Alkohol unter Erwärmen gelöst und 4 ccm konz. Ammoniak (25 Proz.) zugesetzt; hierdurch schied sich ein Teil des Öles wieder aus, ging aber auf Zusatz von weiteren 15 g Alkohol wieder in Lösung. Der Kolben mit Inhalt wurde tariert; sodann wurde zwei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff eingeleitet und hierauf eine halbe Stunde auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erwärmt. Dieser Prozeß wurde dreimal wiederholt; die Gewichtszunahme betrug schließlich 2,1 g (gegenüber der berechneten von 2,6 g). Hierauf wurde der Schwefel abfiltriert, auf dem Filter mit Alkohol nachgewaschen und das Filtrat mit Wasser versetzt. Es schied sich ein orangerotes Öl ab, das nach einiger Zeit zu einem Kristall-

kuchen erstarrte. Aus der Mutterlauge schieden sich nach längerem Stehen orangerote Blättchen aus. Diese wurden zusammen mit der Hauptmenge in verdünnter, warmer Salzsäure gelöst, und diese Lösung wurde mit Ammoniak im Überschuß versetzt. Man erhielt eine trübe, gelbe Flüssigkeit, aus der sich nach zwei Tagen glänzende, orangegelbe Blättchen ausschieden. Diese sind in Wasser schwer, in Alkohol dagegen ungemein leicht löslich; aus Ligroin erhielt man lange Prismen vom Schmelzpunkt 43 bis 44°.

Bei einem späteren Versuch wurde als Reduktionsmittel Schwefelnatrium verwendet, und zwar wurden 5 g Dinitroäthylbenzol unter Erwärmen in 20 ccm Alkohol gelöst und mit einer warmen Auflösung von 10 g kristallisiertem Natriumsulfid in 20 ccm Wasser unter kräftigem Schütteln versetzt. Es trat sofort Braunfärbung ein und der Alkohol kochte heftig auf. Nach dem Erkalten wurde Wasser zugegeben, worauf sich ein dunkles Öl abschied; es wurde auch bei 0° nicht fest. Von verdünnter Salzsäure wurde der größte Teil gelöst. Diese Lösung wurde wie oben weiter behandelt und lieferte dasselbe Nitroamidoäthylbenzol, nur in geringerer Ausbeute.

Die Stickstoffbestimmung ergab einen mit dem berechneten gut übereinstimmenden Wert:

0,1659 g Substanz lieferten 25,1 ccm Stickstoff bei $b = 722{,}5$ mm und $t = 15°$ C.

Berechnet für $C_6H_3.(C_2H_5).(NO_2).(NH_2)$:	Gefunden:
N . . . . . 16,90 Proz.	17,05 Proz.

Das isomere 3-Nitro-4-amino-1-äthylbenzol wurde bereits vor längerer Zeit von Paucksch[1]) beschrieben; zu seiner Darstellung ging er aus von dem Acetaminoäthylbenzol, das er in Eisessiglösung nitrierte; das dabei entstandene Nitroacetaminoäthylbenzol wurde dann mit konz. Salzsäure erhitzt und lieferte das 3-Nitro-4-aminoäthylbenzol, gelbrote Prismen (aus Ligroin) vom F.-P. 45 bis 47°, ungemein löslich in Alkohol, schwieriger in Ligroin. Die beiden Isomeren sind sich also hinsichtlich Farbe, Kristallform, Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse sehr ähnlich.

V. Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

1,4 g Nitroamidoäthylbenzol wurden mit 2 g Essigsäureanhydrid, dem noch eine Lösung von 0,4 g wasserfreiem Natriumacetat in 2,5 g Eisessig zugesetzt worden war, einige Stunden am Rückflußkühler erhitzt, das Gemisch in Wasser gegossen und erwärmt, die überstehende Essigsäure dann abgegossen und der Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Man erhielt gelbbraune Kristalle, die in Benzol und Alkohol sehr leicht löslich sind. F.-P. 100 bis 102°.

[1]) Ber. 17, 770 (1884).

Die Verbrennung ergab Werte, die mit dem für die Formel $C_6H_3(C_2H_5)(NO_2)(NH.CH_3CO)$, M.-G. 208,17, berechneten gut übereinstimmen:

0,1564 g gaben 0,0827 g H_2O und 0,3316 g CO_2.

In 100 Teilen	Berechnet:	Gefunden:
C	57,64	57,82
H	5,81	5,91

Die Ähnlichkeit mit dem isomeren 3-Nitro-4-acetamino-1-äthylbenzol erstreckt sich hier nur auf die Farbe und Löslichkeit, während der Schmelzpunkt des von Paucksch dargestellten Körpers bei 45 bis 47° liegt.

VI. Diazotierung des Nitroamidoäthylbenzols.

Zu diesem Zwecke wurden 2 g Nitroamidoäthylbenzol in 15 g Salzsäure (1 : 10) gelöst und mit einer Lösung von 1 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser diazotiert; zu dem Gemisch wurde unter fortdauernder Kühlung mit Eis eine Lösung von 2,7 g Schäfferscher Säure in Wasser und etwas Natronlauge zugegeben. Nach einiger Zeit wurde durch weiteren Zusatz von Natronlauge bis zu deutlich alkalischer Reaktion der gebildete Farbstoff ausgefällt. Der blutrote Niederschlag wurde abfiltriert, auf Ton gestrichen und bei 50° getrocknet. Man erhielt so 4,2 g; durch Aussalzen des Filtrats wurden noch 1,5 g gewonnen. Dem Farbstoff kommt folgende Formel zu:

$$C_6H_3(C_2H_5)(NO_2).N_2.C_{10}H_5(OH).SO_3Na.$$

In Alkohol ist er nur wenig löslich, dagegen läßt er sich leicht aus heißem Wasser umkristallisieren und hat dann eine leuchtende, hellrote Farbe.

Ausfärbung. Die mit dem Farbstoff ausgeführten Färbeproben ergaben bei Verwendung eines sauren Bades gute Resultate, nicht aber beim Arbeiten mit gebeizter Wolle.

Zur Ausfärbung von 5 g Wolle wurden 0,15 g Farbstoff, das sind 3 Proz., in heißem Wasser gelöst, 7,5 ccm einer 10proz. Glaubersalzlösung und 2,5 ccm Schwefelsäure (1 : 10) zugegeben und der Wollestrang durchgezogen. Bei etwa 90° war nach dreiviertel Stunden die Lösung erschöpft, die Wolle hatte eine helleuchtende, orangerote Färbung angenommen.

Ausfärbungen derselben Konzentration mit Ponceau II und Orange II G lieferten Nuancen, zwischen die sich die Nuance des neuen Farbstoffs gut einreiht.

Wenn das Garn vorher mit 3proz. Kaliumbichromat und $2^1/_2$proz. Weinstein $1^1/_2$ Stunden gekocht wurde, färbte es sehr langsam an; das Bad war nach $1^3/_4$ Stunden noch nicht erschöpft, die Farbe der Wolle war nach dieser Zeit bräunlicher als im ersten Falle und viel weniger intensiv.

VII. Darstellung von 2, 4, 6-Trinitro-1-äthylbenzol.

Diesen Körper erhält man nach Weisweiller in etwa 70proz. Ausbeute, wenn man folgendermaßen verfährt:

„In ein mit Eis gekühltes Gemisch von 40 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,525) und deren vierfachem Volumen rauchender Schwefelsäure ($SO_3 : 2\,H_2SO_4$) werden tropfenweise 10 g Äthylbenzol eingetragen. Nach jedem Tropfen muß man gehörig umschütteln, damit Lösung eintrete, da die Reaktion sonst mit einem Male zu heftig vor sich geht. Nachdem alles Äthylbenzol eingetragen und vollkommen gelöst ist, erwärmt man die dunkelrote Flüssigkeit im Wasserbade durch 15 bis 20 Minuten auf 100°, wobei sie sich allmählich hellgelb färbt ...

„Das Trinitroäthylbenzol bleibt nach dem Erkalten in dem Säuregemisch gelöst und scheidet sich, wenn man diese Lösung in Wasser gießt, infolge der hierbei auftretenden Erwärmung nur ölig aus. Alsbald erstarrt das Öl zu einem Kristallkuchen, der aus feinen Nadeln besteht, welche mit primärem Natriumcarbonat und dann mit Wasser gewaschen wurden."

Dieser Vorschrift entsprechend wurden in ein Gemisch von 40 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) = 26,3 ccm und dem vierfachen Volumen = 105 ccm rauchender Schwefelsäure (33 Proz. SO_3) unter kräftigem Rühren mit der Turbine 10 g Äthylbenzol eintropfen lassen (alle sieben Sekunden 1 Tropfen); die Temperatur erreichte dabei im Maximum 8° C. Als hierauf aber die gelbe Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde, trat bei etwa 80° eine äußerst heftige Reaktion ein, durch die der ganze Kolbeninhalt unter starker Entwickelung roter Dämpfe, einmal sogar unter Feuererscheinung, herausgeschleudert wurde.

Zur Vermeidung dieser plötzlichen Reaktion erwies es sich als notwendig, das Gemisch auch nach beendetem Eintropfen des Äthylbenzols bei Zimmertemperatur etwa eine Stunde lang kräftig durchzurühren und dann auf dem Wasserbade, immer noch unter Umrühren, ganz langsam auf 100° zu erwärmen.

Sehr gelinde verläuft die Reaktion auch, wenn man zunächst nur bis zum Dinitroäthylbenzol nitriert und dieses dann mit dem Gemisch der rauchenden Säuren weiterbehandelt.

Da die 33proz. rauchende Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, wurde, um das unbequeme vorherige Schmelzen der Säure womöglich zu vermeiden, eine weitere Nitrierung mit der 25proz. flüssigen rauchenden Schwefelsäure ausgeführt. Dabei zeigte sich, daß die Stärke der Säure zur Gewinnung des festen Trinitroproduktes vollkommen ausreichte, ja man brauchte nicht einmal eine größere Menge als bei den früheren Versuchen mit der stärkeren Säure anzuwenden. Die Temperatur ließ sich dabei nach dem Eintropfenlassen des Säure-

gemisches auf 150° steigern, ohne daß Entwickelung roter Dämpfe auftrat, und das erzielte Rohprodukt war weniger gelb gefärbt als früher.

Aus Alkohol erhielt man in beiden Fällen fast farblose, lange Nadeln vom F.-P. 37°, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich waren. Auch in Wasser sind sie nicht ganz unlöslich, wie die Rotfärbung des wässerigen Filtrats beim Versetzen mit Alkali beweist.

Diese Reaktion, die ebenfalls bei dem Trinitrobenzol und -toluol schon früher nachgewiesen wurde, tritt noch deutlicher auf beim Erwärmen des Trinitroäthylbenzols mit Natronlauge. Es entsteht eine blutrote Färbung, die auf Zusatz von Säure verschwindet, von Natronlauge aber wieder hervorgerufen wird.

Zur Trennung des Trinitroäthylbenzols von dem gleichzeitig beim Nitrieren entstandenen Dinitroäthylbenzol, das dem Rohprodukt seine gelbe Farbe gibt, stellte Weisweiller die Anilindoppelverbindung dar, die er dann wieder mit verdünnter Säure in ihre Komponenten spaltete. Hierauf soll weiter unten näher eingegangen werden.

Zur Reinigung des Trinitroäthylbenzols genügt indessen schon, wenn man das gut ausgewaschene Rohprodukt tüchtig abpreßt und aus Alkohol umkristallisiert.

Die Stickstoffbestimmung des so behandelten Produktes ergab einen für die Formel $C_6H_2.(C_2H_5).(NO_2)_3$ [M.-G. 241,2] gut passenden Wert,

0,1043 g gaben 16,6 ccm Stickstoff bei $b = 724{,}3$ mm und $t = 19{,}5°$ C.

In 100 Teilen	Gefunden:	Berechnet:
N	17,7	17,46

VIII. Oxydation des Trinitroäthylbenzols.

a) Mit Kaliumpermanganat. 5 g Trinitroäthylbenzol wurden mit einer Lösung von 13,5 g kristallisiertem Kaliumpermanganat in 270 ccm Wasser am Rückflußkühler 12 Stunden lang erhitzt. Der abgeschiedene Braunstein wurde abfiltriert und das rot gefärbte Filtrat mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Es entstand nur eine geringe Fällung eines in Wasser größtenteils löslichen Körpers; aus dieser Lösung schied Silbernitrat einen rötlichbraunen Niederschlag ab, dessen Menge aber nicht ausreichte, um ihn als Silbersalz der Trinitrobenzoesäure zu identifizieren.

Das salzsaure Filtrat (des Braunsteins) wurde mit Äther ausgeschüttelt und hinterließ nach dessen Verdampfen ein braunes Öl, das aber bei Zusatz von Wasser erstarrte. Die Rotfärbung mit Alkali bewies, daß es unangegriffenes Trinitroäthylbenzol war. Obige salzsaure Lösung gab mit Jodkaliumstärkepapier deutliche Blaufärbung, der Trinitrokörper war also offenbar zum Teil durch das bei der Oxydation entstandene Alkali zersetzt worden.

b) Mit Salpetersäure erhielt man auch hier bessere Resultate. Es wurde dabei nach einem für die Oxydation von Trinitrotoluol patentierten Verfahren [1]) gearbeitet.

5 g Trinitroäthylbenzol wurden mit einem Gemisch von 25 g konzentrierter Salpetersäure und 50 g konzentrierter Schwefelsäure auf dem Sandbade mehrere Stunden unter Rückflußkühlung auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich aus der Lösung Kristalle abgeschieden, die über Glaswolle filtriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurden. Aus heißem Wasser umkristallisiert, erhält man farblose, rhombische Kristalle, die bei 210° schmelzen. Dabei beobachtet man in der Schmelze das Aufsteigen von Gasblasen, die von der Abspaltung von Kohlensäure herrühren. Auf diesem Verhalten der Trinitrobenzoesäure, das in gleicher Weise beim Erhitzen der Säure oder ihrer Salze mit Wasser, Alkohol oder Sodalösung auftritt, beruht ein technisches Verfahren zur Darstellung von symmetrischem Trinitrobenzol [2]).

IX. Reduktion des Trinitroäthylbenzols.

Weisweiller reduzierte bereits das Trinitroäthylbenzol mittels Zinn und Salzsäure; dabei gelangte er aber nicht zu dem erwarteten Triamidoäthylbenzol, sondern er erhielt das Diamidooxyäthylbenzol.

Nunmehr wurde versucht, durch gelinde Reduktion mittels Schwefelammonium nur eine Nitrogruppe in die Amidogruppe überzuführen.

Zu diesem Zweck wurden, analog wie bei der Reduktion des Dinitroäthylbenzols, 5 g Trinitroäthylbenzol in 34 g Alkohol gelöst, 6 ccm konzentriertes (25proz.) Ammoniak zugesetzt und der Kolben samt Inhalt tariert.

Hierauf wurde zwei Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff eingeleitet, $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und wieder gewogen. Dies wurde im ganzen dreimal wiederholt, die Gewichtszunahme betrug dann 1,7 g (berechnete Zunahme 2,1 g). Der ausgeschiedene Schwefel wurde abfiltriert und mit Alkohol ausgewaschen, die Filtrate vereinigt und mit Wasser versetzt. Dabei fiel ein brauner, flockiger Körper aus, der abfiltriert wurde. Er wurde mit verdünnter Salzsäure, in der er schwer löslich war, dann so oft extrahiert, bis eine Probe des Filtrates mit Ammoniak keine Fällung mehr gab. Aus der salzsauren Lösung wurde dann die Base durch Übersättigen mit Ammoniak in Form von feinen, braunen Nadeln ausgefällt. Sie waren in Wasser ein wenig löslich und erteilten ihm eine gelbe Farbe; in Ligroin und Benzol waren sie schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich. Aus Ligroin erhielt man zitronengelbe Prismen von F. P. 110°.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 77559 der chem. Fabrik Griesheim (Friedländer IV, S. 34). — [2]) D. R.-P. Nr. 77353 der chem. Fabrik Griesheim.

Zur Erzielung einer besseren Ausbeute erwies es sich als vorteilhaft, nach dem Abfiltrieren des Schwefels zunächst den Alkohol vollständig abzudestillieren. Der dabei verbleibende Rückstand wurde mit Salzsäure extrahiert und wie oben weiter behandelt. Man erhielt so aus 5 g rohem Trinitroäthylbenzol 3 g rohes Dinitroamidoäthylbenzol, das in Alkohol gelöst und aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser wieder gefällt wurde.

Die Analyse ergab Werte, die für die Formel $C_6H_2.(C_2H_5).(NO_2)_2.(NH_2) = 211{,}2$ gut passen:

a) 0,1588 g gaben 28,9 ccm N bei $b = 711{,}6$ mm und $t = 16^0$ C,
b) 0,1450 g „ 0,0518 g H_2O und 0,2438 g CO_2.

In 100 Teilen	Gefunden: a)	b)	Berechnet:
C	—	45,8	45,4
H	—	4,0	4,3
N	20,1	—	19,9

Das isomere 3, 5-Dinitro-4-aminoäthylbenzol wurde ebenfalls von Paucksch dargestellt. Er erhielt es durch Nitrierung des Acetaminoäthylbenzols und darauffolgende Abspaltung der Acetylgruppe als dunkelorangegelbe Prismen vom F. P. 134 bis 135°, die in Benzol und Chloroform leicht löslich waren, schwerer in Alkohol und Äther.

X. Diazotierung des Dinitroamidoäthylbenzols.

Ebenso wie bei dem Nitroamidoäthylbenzol gelang auch hier die Diazotierung sehr leicht. 0,5 g Dinitroamidoäthylbenzol wurden in der Wärme in Salzsäure gelöst, infolge der Schwerlöslichkeit war ein beträchtlicher Überschuß an Säure erforderlich. Die Lösung wurde dann unter guter Kühlung mit einer wässerigen Lösung von 0,2 g Natriumnitrit versetzt und hierauf eine schwach alkalische, ebenfalls gekühlte Lösung von 0,6 g Schäfferscher Säure zugegeben. Durch Zusatz von Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion wurden 0,5 g eines orangefarbigen Körpers ausgeschieden, durch Aussalzen aus der Mutterlauge weitere 0,2 g. Der Farbstoff konnte aus Wasser, in dem er bei Siedehitze ziemlich leicht in Lösung ging, umkristallisiert werden. Man erhielt so ein Pulver, das mehr gelborange gefärbt war im Vergleich zu dem ganz analog aus Nitroamidoäthylbenzol dargestellten Farbstoff.

Dem Farbstoff kommt folgende Formel zu:

$$C_6H_2(C_2H_5).(NO_2)_2.N_2.C_{10}H_5(OH).(SO_3Na).$$

Ausfärbung. In gleicher Weise, wie auf S. 11 beschrieben, wurden 5 g Wolle im 3 proz., sauren Bade ausgefärbt. Die Ausfärbung war nach einer halben Stunde bereits beendet. Die Färbung der Wolle war gelborange, während der eine Nitrogruppe weniger enthaltende Farbstoff I der Wolle einen rotorangen Ton verliehen hatte.

XI. Additionsverbindungen der Polynitrokörper.

Die Dinitro- und Trinitroderivate vieler Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe besitzen die Eigenschaft, sich mit anderen Körpern in einem bestimmten Molekularverhältnis zu gut kristallisierenden, mehr oder weniger beständigen Additionsverbindungen zu vereinigen.

Diese Erscheinung wurde zuerst von Fritzsche[1]) im Jahre 1858 bei der Pikrinsäure beobachtet, die in alkoholischer Lösung mit vielen aromatischen Kohlenwasserstoffen kristallisierte Verbindungen liefert. Diese „Pikrate" bilden bekanntlich ein wertvolles Hilfsmittel zur Trennung und Identifizierung von Kohlenwasserstoffen. Die Anschauung, daß die Entstehung dieser Doppelverbindungen durch die Hydroxylgruppe bedingt sei, wurde widerlegt dadurch, daß es Liebermann[2]) und Mertens[3]) gelang, ganz ähnliche Verbindungen des Pikramids und des Pikrylchlorids darzustellen. Es scheint also, daß die Additionswirkung durch die Nitrogruppen zustande kommt. Diese Auffassung erhielt eine weitere Stütze durch die Versuche von Hepp[4]), der Additionsprodukte des s-Trinitrobenzols, der 3 Trinitrotoluole, des m- und p-Dinitrobenzols, des Dinitrotoluols und des Dinitrophenols darstellte. Trotzdem in der Folge die verschiedensten Nitroverbindungen auf ihre Additionsfähigkeit untersucht wurden, ist bisher eine endgültige Aufklärung über die Konstitution dieser Verbindungen nicht gelungen. Die ziemlich umfangreiche Literatur darüber ist im Anhang zusammengestellt, während hier nur die Arbeiten erwähnt seien, aus denen sich Anhaltspunkte für die Konstitution der Additionsverbindungen entnehmen lassen.

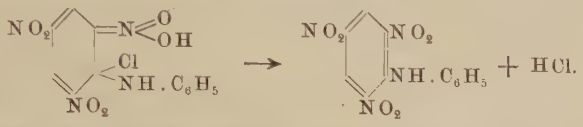
Schon Hepp machte die Beobachtung, daß s-Trinitroxylol und s-Trinitromesitylen sich gegen Anilin vollständig indifferent verhalten, trotzdem die Additionsfähigkeit der Trinitroderivate zu Basen von der symmetrischen Stellung der Nitrogruppen in den Molekülen abzuhängen scheint. Diese Beobachtung wurde später von Sudborough und Picton, ebenso von Noelting und Sommerhoff bestätigt, die auch bei dem Trinitrobutylxylol ein analoges Verhalten fanden. Weiter beobachteten Sudborough und Picton, daß das Trinitrobenzol seine Additionsfähigkeit verliert, wenn man 3 Methoxylgruppen oder 3 Bromatome einführt.

s-Trichlortrinitrobenzol dagegen vermag noch α-Naphthylamin zu addieren; indessen spalten die aus gechlorten Polynitrobenzolen und Aminen entstehenden Verbindungen leicht Chlorwasserstoff ab und gehen in Kondensationsprodukte vom Typus des Pikrylanilins über. Sie nehmen daher für die Additionsverbindungen eine chinoide Struktur

---

[1]) Journ. prakt. Chem. **73**, 282 (1858) und Ann. **109**, 247 (1859). — [2]) Ber. **8**, 377 (1875). — [3]) Ber. **11**, 843 (1878). — [4]) Ann. **215**, 356 (1882).

an und formulieren die geschilderte Kondensation folgendermaßen, z. B. Trinitrochlorbenzol-Anilin ⟶ Pikrylanilin:



Ebenso ist auch die Einführung von Resten in die Amidogruppe des Pikramids von Einfluß auf die Bildung von Doppelverbindungen. So fand Mertens, daß Pikrylanilin im Gegensatz zum Pikramid keiner Addition mehr fähig ist, weder mit Aminen noch mit Kohlenwasserstoffen, daß aber die Einführung einer zweiten Pikrylgruppe die Eigenschaft, Kohlenwasserstoffe zu binden, erhöht. Es gelang ihm, eine Verbindung des Dipikrylanilins mit zwei Molekülen Naphthalin herzustellen, woraus er schloß, daß die Additionsfähigkeit ihren Sitz in der Pikrylgruppe hat.

Sudborough versuchte durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die von ihm dargestellten Verbindungen des Trinitrobenzols mit den beiden Naphthylaminen Einblick in ihre Konstitution zu gewinnen. Dabei erhielt er die gut kristallisierte Verbindung Acetnaphthylamin-Trinitrobenzol, die auch durch direkte Vereinigung von Trinitrobenzol und Acetnaphthalid erhalten werden kann. Das Essigsäureanhydrid hat also nicht auf die Additionsverbindung selbst, sondern nur auf ihren basischen Bestandteil eingewirkt. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß die Additionsverbindungen in gelöstem Zustande in ihre Komponenten dissoziiert sind, eine Annahme, die durch die Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung von Hibbert und Sudborough bestätigt wurde.

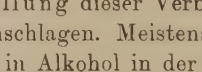
Während in den meisten Fällen eine Addition im molekularen Verhältnis 1 : 1 erfolgt, beobachteten Noelting und Sommerhoff bei den Diphenylaminen und Chinolinen, daß sie zwei Moleküle Trinitrobenzol zu addieren vermögen. Sommerhoff folgert daraus, daß ein Amin im Maximum so viele Moleküle Trinitrobenzol oder Derivate desselben aufnehmen kann, als es selbst Benzolkerne enthält. In Einklang damit steht die Beobachtung, daß Diamine sich nicht mit zwei Molekülen eines Polynitrokörpers verbinden können.

Umfassende Untersuchungen über diese Frage stellte Kremann[1]) an, indem er sich der „thermischen Analyse“ bediente. Er zeigte, daß sich durch Aufnahme eines vollständigen Schmelzdiagramms zweier Körper die Existenz von Verbindungen dieser miteinander einwandfrei feststellen läßt. Das Resultat zahlreicher, in dieser Hinsicht angestellter Versuche ist kurz folgendes:

---

[1]) Über die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.) Stuttgart 1909.

Ein prinzipieller Unterschied zwischen den eigentlichen chemischen Verbindungen und den sogenannten Molekularverbindungen besteht nicht. Denn diese existieren nicht nur im festen Zustand, sondern auch im Schmelzfluß noch weit oberhalb ihres Schmelzpunktes, und zwar in Form eines Dissoziationsgleichgewichtes. Die Neigung zweier Stoffe, zu einer Verbindung zusammenzutreten, ist in erster Linie durch die Größe des Unterschiedes zwischen negativem und positivem Charakter der Komponenten gegeben. In zweiter Linie ist dabei die Stellung der Substituenten von Bedeutung; so zeigen m- und p-Benzoldisubstitutionsprodukte größere Neigung zur Bildung von Additionsverbindungen als o-Verbindungen. Als Ursache dieses abweichenden Verhaltens kann man sterische Valenzbehinderung bei den o-Verbindungen annehmen. Das Zustandekommen der Additionsverbindungen erklärt auch Kremann durch die Lösung doppelter Bindungen. Noch einfacher lassen sich die Additionsverbindungen zwischen Aminen und Phenolen erklären, die denen zwischen Polynitrokörpern und Aminen bzw. Kohlenwasserstoffen sehr ähnlich sind. Man braucht in ihnen nur die Umwandlung eines Stickstoffatomes aus dem dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand anzunehmen und kommt so zu folgender Formel, z. B. für das Phenol-Anilin:



Was nun die Darstellung dieser Verbindungen betrifft, so kann man verschiedene Wege einschlagen. Meistens verfährt man so, daß man die Komponenten für sich in Alkohol in der Wärme löst, die Lösungen mischt und erkalten läßt. Man wendet dabei äquimolekulare Mengen an; oft empfiehlt es sich jedoch, von der zweiten Komponente (dem Amin) einen kleinen Überschuß anzuwenden. Da die Trinitroverbindungen in Aceton leichter löslich sind, kann man auch eine solche Lösung mit der alkoholischen Lösung eines Amins vermischen. In einzelnen Fällen erwies es sich als vorteilhaft, als Lösungsmittel Benzol anzuwenden, seltener Essigsäure. Ist die Amidoverbindung flüssig, so kann man auch den Nitrokörper ohne Anwendung eines Lösungsmittels in dem Amin selbst lösen. Eine längere Erwärmung des Gemisches auf dem Wasserbade ist in den meisten Fällen überflüssig, denn beim Erkalten des Gemisches kristallisiert die Additionsverbindung zumeist in schönen, lebhaft gefärbten Kristallen aus. Einige Verbindungen, besonders solche mit niedrigem Schmelzpunkt, scheiden sich infolge von Unterkühlung bisweilen ölig ab, erstarren aber bald, wenn man sie in Eis bringt.

Weitaus die Mehrzahl von ihnen ist rot gefärbt, daneben finden sich solche von rotbrauner, brauner bis tiefschwarzer Nuance. Die Pikrinsäure enthaltenden Produkte sind meist gelb, die Additionsverbindungen des Naphthalins gelblich bis weiß. Über die Abhängig-

keit der Farbe von der Zusammensetzung der Verbindungen machte Sommerhoff[1]) folgende Beobachtung: Bei den Verbindungen Trinitrobenzol-Amin wird die Färbung mit Zunahme des Molekulargewichtes des Amins vertieft. Der Eintritt von Methylgruppen in den Trinitrobenzolkern bewirkt Farbaufhellung, in das Amin dagegen Farbvertiefung.

Die Beständigkeit der einzelnen Verbindungen schwankt ebenfalls zwischen weiten Grenzen. Einzelne, so die alkylierte Amine enthaltenden, zerfallen an der Luft schon in ihre Komponenten und lassen sich auch nicht umkristallisieren; diejenigen, die gechlorte oder gebromte Polynitrokörper enthalten, spalten leicht Halogenwasserstoff ab und geben Kondensationsprodukte. Wohl am beständigsten, sowohl an der Luft wie gegen die Einwirkung von verdünnter Säure, sind die Additionsverbindungen des Trinitrobenzols mit den Naphthylaminen.

Von den entsprechenden Verbindungen des Trinitroäthylbenzols ist bisher nur die mit Anilin von Weisweiller[2]) dargestellt und beschrieben worden.

Er erhielt sie, indem er das Trinitroprodukt in Benzol löste und der auf 10° abgekühlten Lösung die dem Trinitroäthylbenzol entsprechende Menge Anilin zusetzte. Aus der roten Lösung schieden sich auf Zusatz von Petroläther rote Nadeln aus, die bei 44 bis 45° schmolzen. Im trockenen Zustand sollen sie sehr zersetzlich sein, indem sie der Tension entsprechend Anilin abgeben und dabei allmählich die rote Farbe verlieren.

Eine Wiederholung des Versuches nach dieser Vorschrift bestätigte die angegebenen Eigenschaften, jedoch konnte eine leichte Zersetzlichkeit an der Luft nicht nachgewiesen werden. Die Verbindung behält auch nach langem Aufbewahren (1 Jahr) ihre rote Farbe und ihren Schmelzp. 45°. Dieselbe Verbindung wurde auch auf folgende, andere Art erhalten:

1. Trinitroäthylbenzol-Anilin. 1,2 g Trinitroäthylbenzol werden unter Erwärmen in Alkohol gelöst und 0,5 g frisch destilliertes Anilin zugesetzt. Aus der roten Lösung schied sich beim Erkalten ein Öl ab, das nach teilweisem Verdunsten des Alkohols zu schönen, hellroten Prismen vom Schmelzp. 45° erstarrt. Diese sind in reiner Luft beständig, bei Einwirkung von Säuredämpfen findet jedoch bald Zersetzung statt.

Analyse:

0,1710 g Substanz gaben 26,25 ccm Stickstoff bei $t = 17{,}5°$ und $b = 717{,}8$ mm.

$C_8H_7O_6N_3 . C_6H_7N$, berechnet: N 16,8 Proz.;
gefunden: N 17,0 „ .

2. Trinitroäthylbenzol-o-Toluidin. 0,6 g Trinitroäthylbenzol werden in Alkohol gelöst und 0,3 g frisch destilliertes o-Toluidin zugesetzt. Aus der gelbroten Lösung scheidet sich anfangs ein Öl aus,

[1]) Zeitschr. f. Farbenind. 5, 270 (1906). — [2]) loc. cit.

das aber bald zu blutroten Prismen erstarrt. Diese werden bei 31° weich und schmelzen bei 35°.

3. Trinitroäthylbenzol-p-Toluidin. 0,6 g Trinitroäthylbenzol und 0,3 g p-Toluidin wurden in Alkohol gelöst und miteinander vermischt. Aus der roten Lösung scheidet sich ein rotbraunes Öl aus, das nach einiger Zeit zu schmierigen Kristallen erstarrt. Durch Abpressen zwischen Filtrierpapier erhielt man blutrote Nadeln vom Schmelzp. 25°, die jedoch schon bei 20° weich wurden.

4. Trinitrotoluol-p-Toluidin. Diese Verbindung wurde schon von Noelting und Sommerhoff[1]) dargestellt, aber nicht analysenrein erhalten; auch Jackson und Clarke[2]) berichten nur, daß sie dunkelrote, bei etwa 68° schmelzende Nadeln erhielten. Bei dem Versuch, die Verbindung genau wie die oben beschriebenen aus alkoholischer Lösung darzustellen, zeigte sich folgende, merkwürdige Erscheinung:

Aus der roten Lösung schieden sich farblose Prismen aus, die nach dem Abfiltrieren, sobald sie trocken waren, sich zum Teil rot färbten; der größere Teil indessen blieb farblos. Es scheint also hier eine vollständige Dissoziation in der Lösung vorzuliegen, so daß die Addition erst nach Entfernung des Lösungsmittels erfolgt. Dies zeigte auch die Schmelzpunktsbestimmung: die roten Nadeln wurden bei 63° weich und schmolzen bei 69 bis 70°, während die farblosen Prismen deutlich wahrnehmen ließen, daß sie nicht einheitlicher Zusammensetzung sind. Ein Teil schmolz bei 43 bis 45° (p-Toluidin 45°), auf der Schmelze aber schwamm ein fester Körper, der erst bei 80° schmolz (Trinitrotoluol 82°). Dasselbe Ergebnis hatte die Analyse:

0,1983 g gaben 33,3 ccm Stickstoff bei $t = 15{,}5°$ und $b = 714{,}5$ mm;
gefunden . . . . . 18,6 Proz. N
berechnet für $C_6H_2(CH_3).(NO_2)_3 + C_6H_4(CH_3)(NH_2)$. 16,8 Proz. N
„ „ $C_6H_2(CH_3).(NO_2)_3$ allein . . . . . 18,54 „ N,
„ „ $C_6H_4(CH_3)(NH_2)$ allein . . . . . 13,11 „ N.

Die verbrannte Substanz war also reines Trinitrotoluol, was aus der Flüchtigkeit des p-Toluidins leicht zu erklären ist.

Aus Benzol dagegen gelang es, die Additionsverbindung unzersetzt darzustellen. 1 g Trinitrotoluol wurde in Benzol gelöst und 0,5 g p-Toluidin zugegeben, das sich ebenfalls leicht löste; gleichzeitig trat intensive Rotfärbung ein. Nach einiger Zeit kristallisierten sehr lange rote Nadeln aus; diese hatten den Schmelzp. 70° und wurden an der Luft (Laboratorium) schon nach einem Tage zersetzt; im geschlossenen Gefäß dagegen behielten sie ihre rote Farbe lange Zeit.

Analyse:

0,1351 g Substanz gaben 21,1 ccm Stickstoff bei $t = 20°$ und $b = 724$ mm.
$C_7H_5O_6N_3 . C_7H_9N$, gefunden: N 17,3 Proz.,
berechnet: N 16,8 „ .

[1]) Ber. 39, 76 (1906). — [2]) Centralbl. 1906, II, 32.

Die Differenz von + 0,5 Proz. deutet darauf hin, daß die Substanz schon Toluidin verloren hatte.

5. Trinitroäthylbenzol-Methylanilin. Zu einer Lösung von 0,6 g Trinitroäthylbenzol in Aceton wurden 0,3 g frisch destilliertes Methylanilin zugesetzt, wobei Rotfärbung eintrat. Nach einiger Zeit schied sich ein rotes Öl aus, das aber beim Abkühlen zu roten Prismen vom Schmelzp. 44° erstarrte.

Analyse:

0,1507 g Substanz gaben 21,6 ccm Stickstoff bei $t = 18{,}5°$ und $b = 715$ mm.
$C_8H_7O_6N_3 . C_7H_9N$, gefunden: N 15,8 Proz.,
berechnet: N 16,1 „ .

6. Trinitroäthylbenzol-Benzidin. 0,6 g Trinitrokörper und 0,46 g Base wurden in Alkohol gelöst; aus der roten Lösung schieden sich schwarze, glänzende Prismen aus, die bei 73° schmolzen.

Analyse:

0,1365 g gaben 20,4 ccm Stickstoff bei $t = 19{,}5°$ und $b = 724{,}3$ mm.
$C_8H_7O_6N_3 . C_{12}H_{12}N_2$, gefunden: N 16,62 Proz.,
berechnet: N 16,50 „ .

7. Trinitroäthylbenzol-Tolidin. Je 0,5 g der Komponenten wurden in Alkohol gelöst. Aus der tiefroten Lösung erhielt man schwarzviolette, bei 85° schmelzende Prismen.

Analyse:

0,1524 g Substanz gaben 21,2 ccm Stickstoff bei $t = 17°$ und $b = 722{,}2$ mm.
$C_8H_7O_6N_3 . C_{14}H_{16}N_2$, gefunden: N 15,55 Proz.,
berechnet: N 15,48 „ .

8. Trinitroäthylbenzol-m-Xylidin. 0,6 g Trinitroäthylbenzol wurden in Alkohol gelöst und mit 0,3 g m-Xylidin ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 : 4$) versetzt; dieses war aus technischem m-Xylidin mittels des Acetats nach D. R.-P. Nr. 39947 rein erhalten worden. Aus der tiefroten Lösung schieden sich große, rote Prismen von prächtigem Glanze aus. Schmelzp. 52°.

Analyse:

0,1757 g Substanz gaben 24,3 ccm Stickstoff bei $t = 18°$ und $b = 721{,}0$ mm.
$C_8H_7O_6N_3 . C_8H_{11}N$, gefunden: N 15,75 Proz.,
berechnet: N 15,50 „ .

9. Trinitroäthylbenzol-α-Naphthylamin. 0,6 g Trinitroäthylbenzol und 0,4 g α-Naphthylamin in alkoholischen Lösungen wurden miteinander vermischt. Aus der dunkelroten Flüssigkeit erhielt man weinrote, bei 72 bis 73° schmelzende Blättchen.

Analyse:

0,1998 g Substanz gaben 26,5 ccm Stickstoff bei $t = 14°$ und $b = 721{,}5$ mm.
$C_8H_7O_6N_3 . C_{10}H_9N$, gefunden: N 14,98 Proz.,
berechnet: N 14,61 „ .

10. Trinitroäthylbenzol-β-Naphthylamin. Beim Mischen einer alkoholischen Lösung der Komponenten in denselben Gewichtsverhältnissen wie oben erhielt man eine rote Lösung, aus der purpurrote, metallglänzende Nadeln vom Schmelzp. 62 bis 63° auskristallisierten.

Von den Kohlenwasserstoffen wurden nur Naphthalin und Anthracen auf ihre Fähigkeit, mit Trinitroäthylbenzol Additionsverbindungen zu bilden, untersucht.

11. Trinitroäthylbenzol-Naphthalin. 0,5 g Trinitroäthylbenzol und 0,3 g Naphthalin wurden in Alkohol gelöst; aus der gelben Lösung schieden sich gelbliche Prismen vom Schmelzpunkt 58° ab, die an der Luft Naphthalin verlieren. Besonders rasch verläuft diese Zersetzung im Sonnenlicht oder in der Wärme, so daß nach längerem Erwärmen im Luftbade auf etwa 80° reines Trinitroäthylbenzol zurückbleibt. Dieses Verhalten wurde zur Analyse benutzt:

0,5314 g Substanz verloren dabei 0,1861 g Naphthalin.
$C_8H_7O_6N_3 \cdot C_{10}H_8$, gefunden: $C_{10}H_8$ 35,0 Proz.,
berechnet: $C_{10}H_8$ 34,7 „ .

Die Darstellung der analogen Anthracenverbindung gelang nicht; sowohl aus Alkohol wie aus Benzol erhielt man freies Anthracen wieder, auch Erhitzen führte nicht zum Ziel. Das Trinitroäthylbenzol unterscheidet sich also in dieser Hinsicht von dem Trinitrobenzol und dem Trinitrotoluol, die beide, wie Hepp[1]) berichtet, aus Benzollösung mit Anthracen rote, kristallisierte Verbindungen liefern.

[1]) Ann. **215**, 375 (1882).

Anhang.

Literatur über Additionsverbindungen.

Fritzsche, Journ. pr. Chem. **73**, 282 (1858) und Ann. **109**, 247 (1859).
Liebermann und Palm, Ber. **8**, 377 (1875).
Willgerodt, Ber. **9**, 977 (1876).
Mertens, Ber. **11**, 843 (1878).
Hepp, Ann. **215**, 356 (1882).
v. Goedike, Ber. **26**, 3042 (1893).
Marchetti, Gazz. chim. **12**, 502 [Ber. **16**, 796 (1883)].
Dale und Schorlemmer, Ann. **217**, 387 (1883).
Sudborough, Proceed. Chem. Soc. **17**, 44. Journ. Chem. Soc. London **79**, 522 (Centr. **1901**, I, 835, 1009).
Lémoult, C. r. **135**, 346 (1902) (Centr. **1902**, II, 798).
Van Romburgh, Rec. trav. chim. Pays-Bas **7**, 227.
Petermann, Inaug.-Diss. Marburg 1896, 51.
Reitzenstein, Journ. pr. Ch. [2] **68**, 251 (1903).
Hibbert und Sudborough, Proceed. Chem. Soc. **19**, 225. Journ. Chem. Soc. London **83**, 1334 (Centr. **1904**, I, 99).
Jackson und Clarke, Ber. **37**, 176 (1904).
Sachs und Steinert, Ber. **37**, 1733 (1904).
Roberts und Sudborough, Journ. Chem. Soc. London **85**, 234 (Centr. **1904**, I, 1006).
Sudborough und Picton, Journ. Chem. Soc. London **89**, 583. Proceed. Chem. Soc. **22**, 84 (Centr. **1906**, II, 31).
Jackson und Clarke, Proceed. Chem. Soc. **22**, 83 (Centr. **1906**, II, 32).
Kremann, Monatsh. **25**, **27**, **28** (1904, 1906, 1907). Ber. **39**, 1022 (1906).
Noelting und Sommerhoff, Ber. **39**, 76 (1906).
Sommerhoff, ZS. f. Farbenind. **5**, 270 (1906).
Weisweiller, Monatsh. **21**, 39 (1900).
Bartow und Sellards, Journ. Americ. Chem. Soc. **27**, 369 (Centr. **1905**, I, 1594).
Ciusa, Gazz. chim. ital. **36**, II, 94 (Centr. **1906**, II, 1053).
Ciusa und Agostinelli, Gazz. chim. ital. **37**, I, 214 (Centr. **1906**, II, 1249); **37**, II, 1 (Centr. **1907**, I, 1537).
Witt und Witte, Ber. **41**, 3090 (1908).